

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02129207 A**(43) Date of publication of application: **17 . 05 . 90**

(51) Int. Cl.

**C08F 20/04**  
**C08F 2/10**
(21) Application number: **63281353**(22) Date of filing: **09 . 11 . 88**(71) Applicant: **TOAGOSEI CHEM IND CO LTD**(72) Inventor: **KOYAMA SHOZO**  
**MORI YOSHIKAZU**
**(54) PREPARATION OF WATER-ABSORBING  
POLYMER**
**(57) Abstract**

**PURPOSE:** To prepare a water-absorbing polymer being capable of reacting in an aq. soln. with a high concn. and uniform and having a high water-absorbing rate by polymerizing a monomer wherein an  $\alpha,\beta$ -unsatd. carboxylic acid or its salt is a main component in an aq. medium while boiling is prevented under pressure.

**CONSTITUTION:** A monomer wherein an  $\alpha,\beta$ -unsatd. carboxylic acid or its salt [e.g., (meth)acrylic acid or its Na salt] is a main component is polymerized in an aq. medium while it is compressed above a vapor pressure of an aq. soln. of polymn. at the reaction temp. of the

polymn. By said procedure, it is possible to obtain a uniform water-absorbing polymer capable of reacting in an aq. soln. with a high concn. In addition, a reaction heat removing apparatus is not necessary and it is possible to obtain a water-absorbing polymer with fine voids without performing any aftertreatment. Furthermore, as the polymn. can be performed at a high concn., a drying process can be remarkably shortened. The obtd. water-absorbing polymer is used for hygienic products such as sanitary goods and diapers, agricultural and horticultural products such as water-retaining agents and, in addition, coagulation of sludge, preventing building materials from moisture condensation, dehydration of oils, etc.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&amp;Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-129207

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成2年(1990)5月17日

C 08 F 20/04  
2/10

MBC

7107-4J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑥ 発明の名称 吸水性ポリマーの製造方法

② 特 願 昭63-281353

② 出 願 昭63(1988)11月9日

⑦ 発 明 者 小 山 昌 三 愛知県名古屋市港区昭和町17番地の23 東亜合成化学工業株式会社名古屋工場内

⑦ 発 明 者 森 義 和 愛知県名古屋市港区昭和町17番地の23 東亜合成化学工業株式会社名古屋工場内

⑦ 出 願 人 東亜合成化学工業株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

吸水性ポリマーの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1.  $\alpha, \beta$ -不飽和カルボン酸又はその塩を主体とする単量体混合物を、水性媒体中において加圧により水性媒体の沸騰を防止しつつ重合することを特徴とする吸水性ポリマーの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (イ) 発明の目的

## 「産業上の利用分野」

本発明は吸水性ポリマーの新規な製造法に関するものであり、該吸水性ポリマーは生理用品、おむつ、使い捨て雑巾等の衛生用品や保水剤等の農園芸用品として使用されている他、汚泥の凝固、建材の結露防止、油類の脱水等の用途にも用いられているものでもあり、本発明は、それら各種の業界および吸水性ポリマーを製造する化学業界において広く利用されるものである。

## 「従来の技術」

従来吸水性ポリマーとしては、カルボキシメチルセルロース架橋物、ポリオキシエチレン架橋物、澱粉-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、澱粉-アクリル酸グラフト共重合体、アクリル酸塩重合体架橋物、アクリル酸塩系共重合体架橋物等が知られている。

これらの内、カルボキシメチルセルロース架橋物及びポリオキシエチレン架橋物では未だ満足すべき吸水能、保水能を有するものは得られていない。

また、澱粉-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物及び澱粉-アクリル酸グラフト共重合体は比較的高い吸水能、保水能を有するが、天然高分子である澱粉を使用しているため耐熱性、腐敗分解等に欠点があり、その製造方法も複雑であるという問題点も有している。

さらに、アクリル酸塩重合体架橋物及びアクリル酸塩系共重合体架橋物については吸水能、保水能及び品質安定性等を満足し得るものであるが、

その重合方法には種々の問題点がある。

即ち、アクリル酸塩重合体架橋物又はアクリル酸塩系共重合体架橋物等の製造法として、水溶液重合、逆相乳化重合、逆相懸濁重合等の各種重合方法が採用されているが、これらの方法の何れも下記の様な問題点を有している。

例えば、逆相乳化重合、逆相懸濁重合等の場合は、重合工程に有機溶媒を用いることが必須であるが、有機溶媒の使用は、突発的重合や重合温度管理のミス等の発生により、反応系の温度や圧力が異常に上昇し爆発、火災を招く危険性あるいは作業員に対する環境衛生等の問題がある。

一方、水溶液重合の場合は、反応制御が容易な点からバッチ式で熱重合させる方法が主流であるが、収量の向上を目的として、高濃度の単量体水溶液を重合させようとする、重合反応は、烈しく生じ、反応熱によって系の温度は急激に上昇して沸騰状態になり、水蒸気の放出が妨げられるため、反応が暴走してゲルにポップコーン現象が発生する。更に、溶液の粘度上昇によって、重合速

度が著しく増大するゲル効果現象も加わり、温度制御が一層困難で、好ましい品質の製品が得られ難くなる。又、製品の取り出し等の作業性も著しく劣る様になる。

この問題点の解消、即ちに反応の温度制御を容易にするため比較的低温度で重合反応させるという方法も考えられているが、その方法では反応時間が長くなるため生産効率が低いという欠点が生ずる。

一方、こうした生産性の問題を解決すべく、比較的高濃度の単量体水溶液をあらかじめ加温しておき、これに重合反応開始剤を添加して外部加熱を行うことなく、エンドレスベルト上等で連続的に重合させると共に水分を気化させるという、乾燥工程も要しないという生産効率の高い製造方法も提案されているが、この方法においては、生産効率が低い反面、苛酷な重合条件故重合熱による水の蒸発のため得られる樹脂が多孔質となる傾向があり、得られた樹脂は、保水率が低く加圧時に一旦吸収した水が放出されるいわゆるもどり現象

を生じるという問題点があり、更に、低分子量物が多く生成するために吸水時にべとつき感が生じるという問題点がある。又、いずれの製造方法であっても、得られた樹脂の吸水速度向上のためには、後架橋、表面処理等を行う必要があった。

「発明が解決しようとする課題」

本発明は、アクリル酸又はアクリル酸塩等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその塩を主体とする単量体混合物を重合して吸水性ポリマーとする際の上記問題点を解消し、生産性、作業性に優れ、物性面の優れた吸水性ポリマーが得られる製造方法を提供することにある。

(ロ) 発明の構成

「課題を解決するための手段」

本発明者は、前記の如き実状に鑑み、上記目的を達成すべく、従来吸水性ポリマーの製造では実質的に行われたことのない加圧重合により反応系における沸騰を防止しながら重合することによれば、アクリル酸又はアクリル酸塩等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその塩を主体とする単量体混合

物水溶液から、上記問題点を解消し生産性、作業性に優れ、物性面の優れた吸水性ポリマーが得られることを見出して、本発明を完成したのである。

即ち、本発明は $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその塩を主体とする単量体混合物を、水性媒体中において加圧により水性媒体の沸騰を防止しつつ重合することを特徴とする吸水性ポリマーの製造方法に関するものである。

本発明における $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその塩とは、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等に代表される不飽和カルボン酸又は該カルボン酸のナトリウム、カリウム等の金属塩等のことであり、それらを主体とする単量体混合物とは、それらの単量体の1種又は2種以上からなるか、それらと他の親水性単量体、例えばアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド2-エチルプロパンスルホン酸ソーダ、ジメチルアミノエチルアクリレートの四級塩等のビニル系親水性単量体、

架橋構造を導入し得るN,N-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジアクリレートなどの親水性多官能単量体との混合体のことである。

もちろん該単量体混合物として、従来より吸水性ポリマーの製造に用いられている澱粉やセルロース等の添加されているものであっても良い。

本発明にとり好ましい単量体混合物は、アクリル酸とアクリル酸アルカリ金属塩を20重量%以上含む単量体混合物であり、アクリル酸とアクリル酸アルカリ金属塩の割合(モル比)が0~80:20~100のものである。尚、アクリル酸とアクリル酸アルカリ金属塩の混合物は、アクリル酸をアルカリ金属塩で部分中和することにより、任意のものが極めて容易に調製され、本発明に用いられる。

単量体混合物の重合は水性溶液中でバッチ又は連続的に行われるが、その際の単量体濃度については、単量体が溶解度の関係から水性溶液から析出しない範囲において任意に調整することが出来、それも本発明の特長となるものである。当然、そ

れは析出濃度付近での重合をも可能とするものであり、それは生産効率を最大限に向上させ得るものである。

たとえば、アクリル酸の部分中和塩(中和度70%:アクリル酸とアクリル酸塩の混合物)の水に対する溶解度は、常温で48%であり、本発明によれば、その様な濃度での重合反応も可能にするものである。

本発明においては、重合時に水性媒体が沸騰することを防止するために、加圧することが必要であり、加圧圧力は単量体混合物或いは単量体混合物と単量体混合物の重合により生成した重合体を含む反応系(水性溶液)の沸騰、特に水性媒体の沸騰を防止することができるものでなければならない。

加圧により、ゲルも沸騰することなく、均一なゲルを生成し得るが、単量体混合物濃度及び重合開始温度によって、沸騰時圧力は種々変動するので、それに応じて、沸騰を防止するに足る圧力を適宜設定すれば良いが、一般的には0.5 Kg/cm<sup>2</sup>G以上の加圧下に重合させるのが好ましく、より好

ましくは2 Kg/cm<sup>2</sup>G以上の加圧下の重合である。

加圧の上限は、得られる吸水性ポリマーの特性によって制限されることはなく、主として製造設備化における経済性および操作の難易性等から定められるものである。

加圧は重合温度が高くなり水性媒体が沸騰するのを防止するために行われるのであるから、単量体混合物或いは単量体混合物と単量体混合物の重合により生成した重合体を含む反応系(水性溶液)の沸騰温度前後で行えば良いが、操作の容易性からは、重合期間中、前記した様に設定された圧力を加えておくのが望ましい。

重合開始温度については、特に制限はなく、使用する触媒系に応じて設定すれば良く、反応速度が著しく低下しない温度に設定すれば問題はない。

開始剤としては、過硫酸塩、過酸化水素、これは過酸化物、t-ブチルパーオキシマレイン酸などの過酸化物の一種又は二種以上、或いはこれら過酸化物と亜硫酸ソーダ、アスコルビン酸などの還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤および

アゾ化合物などが用いられ、添加量は通常単量体に対して0.05~0.5重量%である。

#### 「作用」

前記した水性溶液重合によって吸水性ポリマーを製造しようとした場合、反応系の温度は、水性溶液の沸点を越えないよう制御しなければ、反応の暴走のみならず、均一なゲルを生成することが困難であると考えられていた。そのために採用されていた方法は、ベルト重合するか、モノマー濃度を低くして、反応熱を押さえるか、反応スタート温度をできるだけ下げて、水溶液の沸点を越えないよう制御するという方法であった。このため、反応時間が長くなったり、反応器容積当りの取得量に限界があり、又物性の優れた吸水性ポリマーが得にくいという問題が存在した。

ところが、重合反応を加圧下に行うという本発明によれば、即ち、重合反応時の反応温度における重合反応水溶液の蒸気圧以上に加圧することにより、ゲルの沸騰が押さえられ、沸点を気にする必要もなく、高濃度の単量体水溶液でも制御良

重合反応を進めることが出来又、吸水性ポリマーの均一なゲルを生成することが出来る。更に、加圧下で反応させているので反応完結後ゲルの取り出しも自圧を利用して容易に取り出すということも出来る。

特に本発明によれば、加圧のためとは推定されるが、得られる吸水性ポリマーのゲルは無数の細かい気泡を内包し、吸水性ポリマーの吸水速度を大幅に向上し、かつ、澱粉になりにくいものになるという予測しえない優れた性能を有する吸水性ポリマーが得られる。そしてこれは、高濃度重合することにより、より顕著になる。

一般に、吸水性ポリマー粉末は、その粒度が細かければ細かい程、表面積が大きくなり、このため吸水速度が向上するが、ある粒度までくると、吸水中に、粒子同志がくっつき合って、澱粉になり、これが吸水速度を下げる原因となる。このため、無機系の微粉を表面にコーティングしたり、表面架橋をする等の後処理によって、これを解決しようとしているが、本発明によれば、このよう

な工程もなくすることが出来る。

#### 「実施例」

##### 実施例 1

アクリル酸 35.3 部に水 22.8 部加えて得た水溶液に濃度 32% の苛性ソーダ水溶液 42 部をかきまぜながら加えて中和した。20℃まで冷却したのちこの水溶液にメチレンビスアクリルアミド（以下 MBAM という）を 0.2 部加え、加圧重合反応器で窒素バブリングしたのち、過硫酸アンモニウム（以下 APS という）0.09 部、エリソルビン酸ナトリウム（エルビット N：商品名藤沢薬品工業株式会社製）0.0045 部をそれぞれ 10% 水溶液にした状態で添加し、圧力 4 kg/cm<sup>2</sup>G 下で重合させた。

なお、この混合物は、中和度 70%、単量体見掛け濃度 48% である。

系の温度は 135℃まで上昇し、約 10 分間で重合反応が終了した。

生成物を細断し、120℃の熱風乾燥器中で乾燥し、乾燥物を粉碎して樹脂粉末を得た。この粉

末樹脂をふるい分けをし、60～100 mesh の粒度のものを選別した。

##### 吸水速度の測定(1)

ガラスフィルター(11G2)と 50 ml ビュレットをゴム管で接続し、0.9% NaCl 水溶液を入れ、フィルター下部の空気を十分抜いたのち、フィルター表面が液で滲みる程度に液面をビュレットを上下して合わせる。60～100 mesh の粒度の粉末試料 0.1 g を精秤し、これをフィルターに均一になるようばらまき、1 分後の吸水量を測定する（以下この方法を CAP 法という）。

##### 吸水速度の測定(2)

100 ml ビーカーに 0.9% NaCl 水溶液 50 ml 入れ 600 rpm でマグネチックスターラーで回転する。これに、60～100 mesh の粒度の粉末試料 2 g を入れ、溶液表面が平らになる時間を読む。測定後澱粉（白い固まり）状態をチェックする（以下この方法を渦巻法という）。

##### 実施例 2

アクリル酸 22.1 部に水 51.2 部加えて得た水

溶液に濃度 32% の苛性ソーダ水溶液 26.2 部をかきまぜながら加えて中和した。20℃まで冷却したのちこの水溶液に MBAM を 0.06 部加え、加圧重合反応器で窒素バブリングしたのち、APS 0.06 部、エルビット N 0.003 部をそれぞれ 10% 水溶液にした状態で添加し、圧力 3 kg/cm<sup>2</sup>G 下で重合させた。この混合物は中和度 70%、単量体見掛け濃度 30% である。

系の温度は 90℃まで上昇し、約 20 分間で重合反応が終了した。

生成物を細断し、120℃の熱風乾燥器中で乾燥し、乾燥物を粉碎して樹脂粉末を得た。この粉末樹脂をふるい分けをし、60～100 mesh の粒度のものを選別した。

##### 比較例 1

実施例 1 と同様の混合物を作り常圧下で重合させた。反応中 106℃を越えた時点で、ゲルが飛び出した。

生成物を細断し、120℃の熱風乾燥器中で乾燥し、乾燥物を粉碎して樹脂粉末を得た。この粉

末樹脂をふるい分けをし、60～100 meshの粒度のものを選別した。

#### 吸水性能の測定

以上の様にして得た樹脂粉末について吸水性能を測定し第1表にまとめた。

第1表

	吸 水 速 度		澱粉の有無
	C A P 法 (g/g)	渦巻法 (sec)	
実施例1	27	7	無
実施例2	20	14	無
比較例1	13	16	有

第1表で明らかな様に、加圧重合したものは、吸水速度が向上し、何等吸水後のゲルに澱粉は発生しない。特に高濃度で加圧重合したものは、後処理を行わなくても、吸水速度が飛躍的に向上する。

#### (ハ) 発明の効果

本発明は次の様な優れた効果を示す。

1. 高濃度水溶液反応が可能で均一な吸水性ポリマーを得ることができる。

2. 反応熱の除熱装置が不要である。
3. 無数の微細な気泡を有する吸水性ポリマーが得られ、後処理等を行わなくとも吸水速度の速い吸水性ポリマーを得ることができる。
4. ゲルの取り出しが容易に行なえる。
5. 高濃度で重合できるため、乾燥工程が大幅に短縮でき、設備規模もエネルギーコストも抑えられる。
6. 本発明で得られた吸水性ポリマーは、前記した優れた特性の故に、生理用品、おむつ、使い捨て雑巾等の衛生用品や保水剤等の農園芸用品さらには、汚泥の凝固、建材の結露防止、油類の脱水等に用いられて、従来のものよりさらに優れた効果を奏し得る。

特許出願人の名称

東亜合成化学工業株式会社

#### 手 続 補 正 書

平成 元年 1月13日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

#### 1. 事件の表示

昭和63年特許願第281353号

#### 2. 発明の名称

吸水性ポリマーの製造方法

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都港区西新橋一丁目14番1号

名称 (303) 東亜合成化学工業株式会社

代表取締役 小 森 隆



#### 4. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

#### 5. 補正の内容

- (1) 明細書第14頁第2行に「20℃」とあるを「40℃」と補正する。
- (2) 明細書第14頁第9行に「90℃」とあるを「110℃」と補正する。

以上



手 続 補 正 書

平成 1 年 8 月 2 日

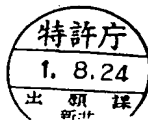
特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示

昭和 6 3 年特許願第 2 8 1 3 5 3 号

2. 発明の名称

吸水性ポリマーの製造方法



3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都港区西新橋一丁目 1 4 番 1 号

名称 (303) 東亜合成化学工業株式会社

代表取締役 亀 谷 敏 明



4. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄及び発明の詳細な説明の欄

5. 補正の内容

- (1) 明細書の特許請求の範囲を別紙のとおり  
補正する。
- (2) 明細書第 5 頁第 8 行～第 9 行に「単量体混  
合物」とあるを「単量体」と補正する。
- (3) 明細書第 5 頁末行～第 6 頁第 1 行に「単量  
体混合物水溶液」とあるを「単量体水溶液」  
と補正する。
- (4) 明細書第 6 頁第 5 行に「単量体混合物」と  
あるを「単量体」と補正する。
- (5) 明細書第 6 頁第 1 3 行～第 1 4 行に「単量  
体混合物」とあるを「単量体」と補正する。
- (6) 明細書第 7 頁第 4 行に「単量体混合物」と  
あるを「単量体」と補正する。
- (7) 明細書第 7 頁第 7 行に「単量体混合物」と  
あるを「単量体」と補正する。
- (8) 明細書第 7 頁下から第 5 行に「単量体混  
合物」とあるを「単量体」と補正する。
- (9) 明細書第 8 頁第 1 1 行～第 1 2 行及び第 1  
6 行に 4 ヶ所「単量体混合物」とあるをい

れも「単量体」と補正する。

- (10) 明細書第 9 頁第 7 行～第 8 行に 3 ヶ所「単  
量体混合物」とあるをいずれも「単量体」と  
補正する。

以上

別紙 1

「2. 特許請求の範囲

1.  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸又はその塩を主体  
とする単量体を、水性媒体中において加圧によ  
り水性媒体の沸騰を防止しつつ重合することを  
特徴とする吸水性ポリマーの製造方法。」